

УДК 678.632

П. П. Третьяк
(Уральский лесотехнический
институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕССОВОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛОЛИГНИНА НА ДЕРИВАТОГРАФЕ

Физико-химические процессы, протекающие в какой-либо среде, или фазовые превращения вещества сопровождаются изменением теплосодержания системы. Если же они сопровождаются и изменением массы, то применяют дериватограф, которым изменение теплосодержания системы обнаруживается с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), а изменение веса вещества - термографическим анализом (ТА). Прибор записывает на светочувствительной бумаге одновременно четыре кривые: Т, Т_Г, ДТО и ДТА.

Кривая Т представляет собой изменение температуры образца во времени; Т_Г - убыль веса образца; ДТО - изменение скорости убыли веса образца; ДТА - изменение теплосодержания образца [1].

С помощью дериватографа системы "Паулин" исследовали отверждение прессовочных композиций на основе продукта реакции фенола, формальдегида и целлолигнина, полученных в проблемной лаборатории УЛТИ [2], при нагревании их со скоростью 5°C/мин в интервале температур 20-200°C. Исследовали также поведение отвержденных образцов на основе целлолигнина при нагревании их со скоростью 10°C/мин в интервале температур 20-700°C. В последнем случае результаты сравнивались с данными, полученными в аналогичных условиях для пресс-изделий из фенопласта 03-010-02 (К-18-2).

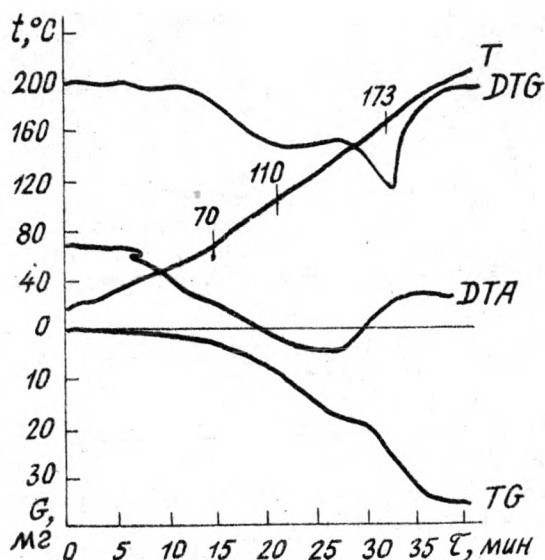


Рис.1. Дериwатогpамма отверждения пресс-композиции на основе целлолигнина. (Навеска 4750 мг, скорость нагрева $-5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Из рис.1 следует, что легколетучие компоненты, в том числе и вода, неотвержденной композиции начинают выделяться при 70°C и достигают максимального значения при температуре $105-110^\circ\text{C}$, о чем можно судить по кривой TG , которая резко идет вниз. Об этом свидетельствует и кривая DTG . Выделение легколетучих веществ и плавление олигомера происходит с поглощением тепла (эндотермический эффект). Экстремальное значение кривой DTA в пределах температур $70-112^\circ\text{C}$. Из пресс-композиции в этом пределе температур выделяется 1,6% легколетучих веществ, а скорость нагревания образца составляет $4,2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Следовательно, температура предварительного нагревания таблетированного материала на основе целлолигнина должна быть не более 110°C .

Процесс отверждения новолачных фенолоформальдегидных олигомеров под действием уротропина происходит с выделением в качестве побочного продукта аммиака, часть которого остается

в отпрессованном изделии, а другая – выделяется во время прессования. Так, при отверждении нэволаков выделяется до 3,2% летучих, а при отверждении резолов – до 8%. Процесс отверждения сопровождается выделением тепла [3].

Об экзотермической реакции отверждения пресс-композиции на основе целлолигнина свидетельствует экстремум кривой ДТА, а также кривые ТG и ДТG при температуре 120–190°C. Интенсивное выделение летучих при отверждении пресс-композиции происходит при температуре 173°C.

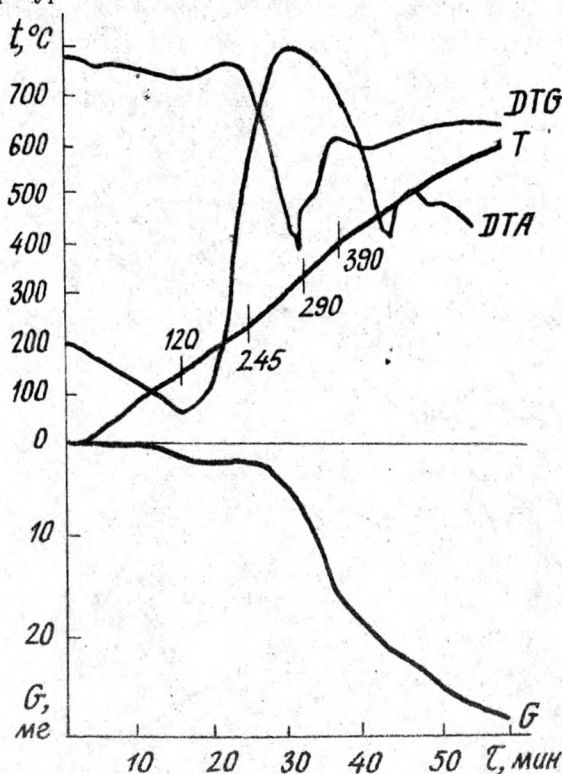


Рис.2. Дериватограмма измельченного изделия из пресс-композиции на основе целлолигнина (навеска 514,9 мг, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

В исследуемой области отверждения материала подъем температуры образца составлял $5,8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выделялось $2,4\%$ летучих веществ.

Анализ кривых, полученных на дериватографе для измельченного пресс-изделия на основе целлюлогина, (рис.2) показывает, что до 170°C происходит удаление летучих веществ. Максимальное их выделение наблюдалось при 120°C (кривая ДТГ). Начало разложения композиции происходит при 245°C и достигает максимума при 290°C , а заканчивается при 390°C . В пределах температур разложения пресс-композиции выделялось $26,3\%$ летучих веществ.

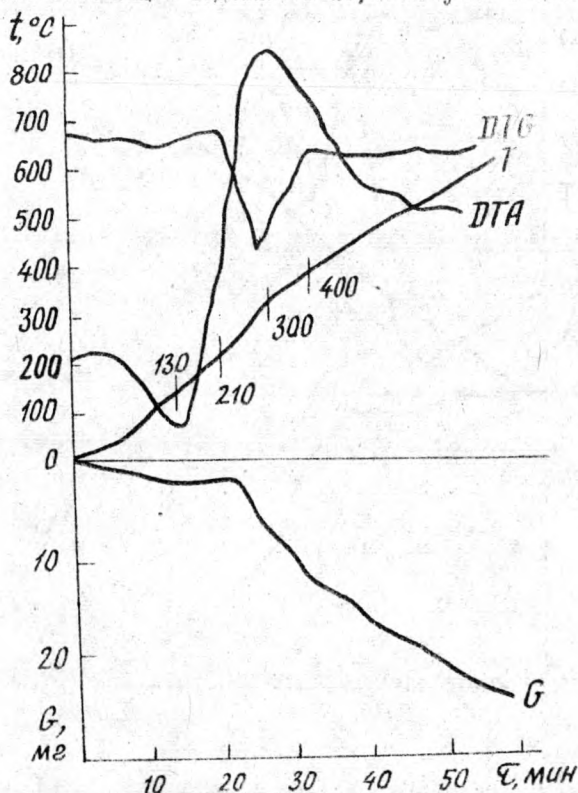


Рис.2. Дериватограмма измельченного пресс-изделия из фенопласта ОЗ-010-02. (Навеска $-472,8 \text{ мг}$, скорость нагрева $-10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Процесс разложения протекал со значительным выделением тепла, достигающим наибольшего предела при 340°C (кривая ДТА).

В этих условиях скорость нагревания исследуемого образца составляла $18,2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. В пределах температур $390-600^{\circ}\text{C}$ в испытуемом образце, вероятно, происходят процессы структурирования, сопровождающиеся поглощением тепла. При этом скорость убыли веса образца остается постоянной (кривая ДТG). При нагревании до 600°C вес образца уменьшался на 54,3%.

Процесс разложения пресс-изделий из фенопласта 03-010-02 (рис.3) начинался при температуре 210°C и достигал максимума при 300°C , а заканчивался при 400°C . За период разложения убыль веса образца составляла 30,65%, а в пределе исследуемых температур -50,8%. В остальном дериватограмма аналогична дериватограмме пресс-изделия на основе целлолигнина.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что максимальная скорость отверждения пресс-композиции на основе целлолигнина наблюдалась при температуре 173°C . Нагревание пресс-композиции до 200°C не приводило к ее деструкции (см. рис.2). Следовательно, процесс переработки такой пресс-композиции методом прессования можно вести при температурах до 200°C .

Процесс разложения пресс-изделий на основе целлолигнина начинался при температуре на 40°C большей, чем для пресс-изделий из 03-010-02. Это подтверждается более высокой теплостойкостью изделий на основе целлолигнина, которая составляла по Мартенсу $180-200^{\circ}\text{C}$ [2], против 160°C для 03-010-02.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Паулик Ф., Паулик И., Эрди. Дериватография - комплексный метод в термическом анализе. Будапешт, "Таланта", 1966.

2. Третьяк П.П. Прессовочные композиции на основе хлопковой шелухи и ее целлолигнина. Сборник научных трудов аспирантов и соискателей. Ч. 2, Свердловск, изд.УЛТИ, 1969.

3. Григорьева Л.Ф. Фенолоформальдегидные смолы в разных стадиях отверждения и пластмассы на их основе как диэлектрики. Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1954. (Московский химико-технологический институт).